



Behördenstempel

DE 3526755 A1

71 Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Sander, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 6382 Friedrichsdorf,
DE; Janssen, Harald, Dipl.-Ing. Dr., 6233 Kelkheim,
DE; Soukup, Pavel, Dipl.-Ing., 6451 Hammersbach,
DE

54 Verfahren zur Trennung fluidler Gemische

Für die Trennung fluidler Zweistoff-Gemische mit einer die Diagonale im x-y-Gleichgewichtsdiagramm schneidenden Gleichgewichtskurve (Azeotrop), wird ein Verfahren vorgeschlagen, mit dem auf wirtschaftliche Weise ein Produkt mit einem Restgehalt der abzutrennenden Komponente von weniger als 50 ppm erzeugt werden kann. Bei dem Verfahren wird die Trennung im Bereich des Schnittpunktes durch Per-vaporation, links und rechts von diesem Bereich, aber durch Rektifikation vorgenommen.

DE 3526755 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung fluider Zweistoff-Gemische mit einer die Diagonale im x - y -Gleichgewichtsdiagramm schneidenden Gleichgewichtskurve (Azeotrop) auf Restgehalte der abzutrennenden Komponente im Produkt von weniger als 50 ppm, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung im Bereich des Schnittpunkts durch Pervaporation, links und rechts von diesem Bereich aber durch Rektifikation erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß fluide Mehrstoff-Gemische behandelt werden, die analoge Gleichgewichtsverhältnisse aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß fluide Zweistoff-Gemische behandelt werden, bei denen die Gleichgewichtskurve links vom Schnittpunkt oberhalb der Diagonalen im x - y -Diagramm verläuft.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten mehrstufigen Rektifikationseinrichtung aus dem Zweistoff-Gemisch ein vorkonzentriertes, flüssiges Zwischenprodukt gewonnen wird, daß dieses Zwischenprodukt in einer mehrstufigen Pervaporationseinrichtung mit Zwischenerwärmung zu einem flüssigen Vorprodukt aufkonzentriert wird und daß aus diesem Vorprodukt in einer zweiten mehrstufigen Rektifikationseinrichtung die abzutrennende Komponente bis auf den im Endprodukt zulässigen Gehalt ausgetrieben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten mehrstufigen Rektifikationseinrichtung aus dem Zweistoff-Gemisch ein vorkonzentriertes, dampfförmiges Zwischenprodukt gewonnen wird, daß dieses dampfförmige Zwischenprodukt überhitzt und in einer mehrstufigen Pervaporationseinrichtung zu einem dampfförmigen Vorprodukt aufkonzentriert wird und daß aus diesem Vorprodukt in einer zweiten mehrstufigen Rektifikationseinrichtung die abzutrennende Komponente bis auf den im Endprodukt zulässigen Gehalt ausgetrieben wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Endprodukt aus dem Sumpf des Abtriebsteils der zweiten Rektifikationseinrichtung abgezogen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die abzutrennende Komponente als Bestandteil eines etwa azeotropen Gemisches aus dem Kopf des Verstärkungsteils der zweiten Rektifikationseinrichtung abgezogen und wieder in die Pervaporationseinrichtung eingeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Pervaporationseinrichtung anfallende Kondensat — bestehend im wesentlichen aus der abzutrennenden Komponente — in die erste Rektifikationseinrichtung zurückgeführt wird und daß die abzutrennende Komponente aus dem Sumpf der ersten Rektifikationseinrichtung abgezogen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem Zweistoff-Gemisch von Wasser mit 5 bis 10% Isopropanol durch Rektifikation ein Zwischenprodukt mit etwa 80% Isopropanol gewonnen wird, daß dieses Zwischenprodukt durch Pervaporation zu einem Vor-

produkt mit etwa 99% Isopropanol aufkonzentriert wird und daß aus diesem Vorprodukt durch Rektifikation das Wasser bis auf einen Gehalt von maximal 50 ppm im Endprodukt ausgetrieben wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser aus dem Sumpf des Abtriebsteils der ersten Rektifikationseinrichtung mit einem Produktanteil von maximal 50 ppm abgezogen wird.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Trennung fluider Zweistoff-Gemische mit einer die Diagonale im x - y -Gleichgewichtsdiagramm schneidenden Gleichgewichtskurve (Azeotrop) auf Restgehalte der abzutrennenden Komponente im Produkt von weniger als 50 ppm.

Zur Trennung azeotrop-bildender Zweistoff-Gemische hat sich die sogenannte Schleppmitteldestillation bewährt, die jedoch wegen der erforderlichen Abtrennung des Schleppmittels und der zu beachtenden Umweltschutzbestimmungen sehr aufwendig und in vielen Fällen nicht mehr wettbewerbsfähig ist. Wirtschaftlich kann die Anwendung der Pervaporation sein, bei der die Trennung der Gemisch-Komponenten im Azeotrop-Bereich über eine selektiv durchlässige Membran erfolgt. So wird beispielsweise in der US-PS 44 05 409 vorgeschlagen, die Entwässerung von Mischungen aus organischen Flüssigkeiten mit Wasser so vorzunehmen, daß der Wassergehalt zuerst durch Destillation und anschließend weiter durch Pervaporation herabgesetzt wird. Damit erreicht man im Azeotrop-Bereich Trennleistungen, die mit normaler Destillation überhaupt nicht und mit Schleppmitteldestillation nur mit sehr viel höherem Aufwand zu erreichen sind.

Zur Trennung fluider Zweistoff-Gemische, mit einer die Diagonale im x - y -Gleichgewichtsdiagramm schneidenden Gleichgewichtskurve ist dieses bekannte Verfahren aber dann nicht mehr geeignet, wenn im Produkt Restgehalte der abzutrennenden Komponente von weniger als 50 ppm gefordert werden. Selbst wenn je nach Ausgangsgemisch die geforderte Reinheit mit dem bekannten Verfahren theoretisch erreicht werden könnte, kommt es wegen der dafür erforderlichen sehr großen Membranfläche aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Betracht.

Es besteht somit die Aufgabe, für die eingangs genannten Bedingungen ein Trennverfahren vorzuschlagen, mit dem aus azeotrop-bildenden Gemischen Produkte der geforderten Reinheit mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand hergestellt werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, daß die Trennung im Bereich des Schnittpunkts durch Pervaporation, links und rechts von diesem Bereich aber durch Rektifikation erfolgt.

Wenn voraussetzungsgemäß die Gleichgewichtskurve eines Gemisches im x - y -Gleichgewichtsdiagramm teils oberhalb und teils unterhalb der Diagonalen verläuft, so lassen sich — orientiert am Abstand der Gleichgewichtskurve von der Diagonalen — Bereiche abschätzen, in denen die Rektifikation günstiger ist als die Pervaporation und umgekehrt. Für den konkreten Anwendungsfall, d. h. unter Berücksichtigung aller maßgebenden technischen Parameter, kann man die Konzentrationsgrenzen für die Anwendung der beiden verschiedenen Trennverfahren unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten optimieren und beispielsweise festlegen.

mit wieviel Stufen in den einzelnen Bereichen zweckmäßigerweise gearbeitet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch auf solche fluiden Mehrstoffgemische anwendbar, bei denen analoge Gleichgewichtsverhältnisse vorliegen. Vorteilhafterweise werden damit Zweistoff-Gemische behandelt, bei denen die Gleichgewichtskurve links vom Schnittpunkt oberhalb der Diagonalen im x - y -Diagramm verläuft.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird dabei in einer ersten mehrstufigen Rektifikationseinrichtung aus dem Zweistoff-Gemisch ein vorkonzentriertes, flüssiges Zwischenprodukt gewonnen, dieses Zwischenprodukt in einer mehrstufigen Pervaporationseinrichtung mit Zwischenerwärmung zu einem flüssigen Vorprodukt aufkonzentriert und aus diesem Vorprodukt in einer zweiten mehrstufigen Rektifikationseinrichtung die abzutrennende Komponente bis auf den im Endprodukt zulässigen Gehalt ausgetrieben. In gleicher Weise kann aus einem Zweistoff-Gemisch in einer ersten mehrstufigen Rektifikationseinrichtung auch ein vorkonzentriertes dampfförmiges Zwischenprodukt gewonnen werden, das dann überhitzt und in einer mehrstufigen Pervaporationseinrichtung zu einem dampfförmigen Vorprodukt aufkonzentriert wird und in einer zweiten mehrstufigen Rektifikationseinrichtung von der abzutrennenden Komponente bis auf den im Endprodukt zulässigen Gehalt befreit wird. Dabei wird das Endprodukt vorzugsweise aus dem Sumpf des Abtriebs-
 teil der zweiten Rektifikationseinrichtung abgezogen, während die abzutrennende Komponente als Bestandteil eines etwa azeotropen Gemisches aus dem Kopf des Verstärkungsteiles der zweiten Rektifikationseinrichtung abgezogen und wieder in die Pervaporationseinrichtung eingeführt wird. Ferner ist es zweckmäßig, wenn das in der Pervaporationseinrichtung anfallende Kondensat — bestehend im wesentlichen aus der abzutrennenden Komponente — in die erste Rektifikationseinrichtung zurückgeführt und aus deren Sumpf abgezogen wird.

Eine bevorzugte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich bei der Abtrennung von Wasser aus einem Gemisch mit Isopropanol. Ausgehend von einem Zweistoff-Gemisch von Wasser mit 5 bis 10% Isopropanol wird durch Rektifikation ein Zwischenprodukt mit etwa 80% Isopropanol gewonnen, das durch Pervaporation zu einem Vorprodukt mit etwa 99% Isopropanol aufkonzentriert wird, aus dem durch Rektifikation das Wasser bis auf einen Gehalt von maximal 50 ppm im Endprodukt ausgetrieben wird. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich auch erreichen, daß das Wasser aus dem Sumpf des Abtriebssteils der ersten Rektifikationseinrichtung mit einem Produktanteil von nicht mehr als 50 ppm abgezogen wird.

Weitere Einzelheiten und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens werden anhand der in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Fig. 1 zeigt die Gleichgewichtskurve eines azeotropbildenden Zweistoff-Gemisches.

Fig. 2 zeigt ein Schaltbild für eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 3 zeigt ein Schaltbild für eine Variante zu Fig. 2.

In Fig. 1 ist die Gleichgewichtskurve für das Zweistoff-Gemisch Isopropanol/Wasser im x - y -Diagramm zusammen mit der Diagonalen $x = y$ aufgetragen, wobei x in bekannter Weise für die Flüssigkeitskonzentration und y für die Dampfkonzentration in mol/mol steht. Der Abstand zwischen der Gleichgewichtskurve und

der Diagonalen ist ein Maß dafür, wie wirksam eine Trennung der beiden Komponenten durch Phasenänderung flüssig/dampfförmig oder umgekehrt sein kann. Mit einer Flüssigkeitskonzentration von 0,1 beispielsweise steht eine Dampfkonzentration von 0,5 im Gleichgewicht, d. h. ausgehend von flüssig 10 mol Isopropanol in 90 mol H_2O kann durch Verdampfen ein Gemisch von dampfförmig 50 mol Isopropanol und 50 mol H_2O erreicht werden. Ausgehend von flüssig 50 mol Isopropanol und 50 mol H_2O kommt man dampfförmig aber nur noch auf 60 mol Isopropanol und 40 mol H_2O . Im Azeotropunkt bei etwa 0,7 ist bei dem Gemisch Isopropanol/ H_2O durch Verdampfen keine Trennwirkung mehr zu erreichen, weil der Abstand zur Diagonalen hier Null ist, d. h., daß dampfförmig genau dasselbe Gleichgewicht vorliegt wie flüssig. Bei höheren Konzentrationen von Isopropanol in H_2O verläuft die Gleichgewichtskurve wieder in einigem Abstand zur Diagonalen, wobei jetzt allerdings die höhere Isopropanol-Konzentration in der flüssigen Phase vorliegt, d. h., daß die weitere Aufkonzentrierung von Isopropanol in diesem Bereich durch Kondensieren erfolgen kann.

Erfindungsgemäß sollen Zweistoff-Gemische, die eine die Diagonale im x - y -Diagramm schneidende Gleichgewichtskurve aufweisen, dadurch getrennt werden, daß im Azeotrop-Bereich die Pervaporation, links und rechts davon aber die Rektifikation angewandt wird.

Die Konzentrationsgrenzen für die optimale Anwendung der unterschiedlichen Verfahren können nicht allgemein angegeben werden, denn einmal sind die Gleichgewichtskurven je nach Gemisch trotz prinzipiell ähnlichem Verlauf nicht deckungsgleich und zum anderen sind selbstverständlich Parameter wie Temperatur, Druck, Anzahl der Stufen in jedem Verfahrensabschnitt, Durchsatzleistung, Betriebs- und Investitionskosten von erheblichem Einfluß auf das Ergebnis einer für jeden konkreten Fall durchzuführenden Optimierungsrechnung. Für ein Gemisch mit 5 bis 10 Gew.% Isopropanol in Wasser und das Ziel, Isopropanol mit höchstens 50 ppm Wasser zu erzeugen, wird die Pervaporation zweckmäßigerweise für die Aufkonzentrierung von etwa 80 auf etwa 99 Gew.% angewandt.

In Fig. 2 ist stark vereinfacht das Schaltbild für eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Die Anlage besteht im wesentlichen aus einer ersten Rektifikationskolonne 1, einer dreistufigen Pervaporationseinrichtung 2 und einer zweiten Rektifikationskolonne 3. Hinzu kommt eine Reihe von Wärmetauschern für die Verdampfung der im Sumpf der Kolonnen 1 und 3 anfallenden Komponenten (Wärmetauscher 4, 6) für die Kondensation der im Kopf der Kolonnen 1 und 3 anfallenden Komponenten (Wärmetauscher 5, 7) sowie für die Vor- bzw. Zwischenerwärmung des Gemisches (Wärmetauscher 8, 9, 10) bzw. für die Kondensation des dampfförmigen Permeats (Wärmetauscher 11, 12, 13) in der Pervaporationseinrichtung 2.

Zu der Pervaporationseinrichtung 2 gehört außerdem eine Vakuumpumpe 14 und eine Pumpe 22 zur Rückführung des kondensierten Permeats vor die erste Rektifikationskolonne 1. Zur Rückführung der im Kopf der zweiten Rektifikationskolonne 3 anfallenden Komponente vor die Pervaporationseinrichtung 2, ist eine Pumpe 15 vorgesehen.

Das zu trennende Gemisch, beispielsweise Wasser mit 5 bis 10 Gew.% Isopropanol, wird über die Leitung 16 in die Rektifikationskolonne 1 eingebracht und durch mehrstufiges Verdampfen/Kondensieren zu einem Zwi-

schenprodukt mit etwa 80 Gew.% Isopropanol aufkonzentriert. Dieses Zwischenprodukt wird über die Leitung 17 abgezogen und zur Pervaporationseinrichtung 2 geleitet. Es wird im Wärmetauscher 8 vorgewärmt und dann durch die Pervaporationsstufen 2a bis 2c mit Zwischenerwärmung in den Wärmetauschern 9 und 10 geführt, wo es zu einem Vorprodukt mit etwa 99 Gew.% Isopropanol aufkonzentriert wird. Dabei durchdringen überwiegend Wassermoleküle die Membranflächen, während die Isopropanolmoleküle stärker zurückgehalten werden. Aus der Pervaporationseinrichtung 2 gelangt das Vorprodukt über die Leitung 18 in die Rektifikationskolonne 3, aus der es schließlich als Endprodukt mit mindestens 99,995 Gew.% Isopropanol, d. h. mit nicht mehr als 50 ppm Wasser über die Leitung 19 abgezogen wird. Im Kopf der Rektifikationskolonne 3 fällt ein Gemisch von rund 87 Gew.% Isopropanol und 13 Gew.% Wasser an, was in etwa der Azeotrop-Konzentration von 7 mol Isopropanol und 3 mol H₂O entspricht. Dieses Gemisch wird mittels Pumpe 15 über die Leitung 20 vor die Pervaporationseinrichtung 2 zurück- und somit im Kreislauf geführt.

Das in der Pervaporationseinrichtung 2 anfallende Permeat-Kondensat besteht hauptsächlich aus Wasser, enthält aber auch noch Anteile von Isopropanol. Es wird daher mittels Pumpe 22 über die Leitung 21 vor die Rektifikationskolonne 1 zurück- und damit ebenfalls im Kreislauf geführt. Nicht kondensierbare Bestandteile des Permeats werden mittels Vakuumpumpe 14 über die Leitung 24 aus dem System abgeführt, während leicht siedende Verunreinigungen, wie etwa Ethanol, Methanol usw. die Anlage über die Leitung 25 verlassen.

Durch Wärmezufuhr und abfuhr am Fuß und Kopf der Rektifikationskolonnen 1 und 3 über die Wärmetauscher 4 bis 7, die in ihren Leistungen aufeinander abgestimmt sind, wird der Umlauf des aufzukonzentrierenden Gemisches in der Rektifikationskolonne aufrechterhalten.

Das sogenannte Lutterwasser mit maximal 50 ppm Isopropanol, wird über die Leitung 23 aus dem Sumpf der Rektifikationskolonne 1 abgeführt.

In Fig. 3 ist eine Variante zu Fig. 2 dargestellt, und zwar für den Fall, daß das Zwischenprodukt aus der Rektifikationskolonne 1 dampfförmig abgezogen, in der Pervaporationseinrichtung 2 in der Dampfphase aufkonzentriert und auch dampfförmig in die Rektifikationskolonne 3 weitergeleitet wird. Bei einer derartigen Arbeitsweise ist in der Pervaporationseinrichtung 2 keine Zwischenerwärmung erforderlich, so daß die Wärmetauscher 9 und 10 entfallen können. Das Zwischenprodukt wird im Wärmetauscher 8 überhitzt, wodurch Wärmeverluste nach außen abgedeckt sind. Als einzige weitere Änderung ist in der Leitung 20 statt der Pumpe 15 ein Gebläse 26 vorgesehen, mit der das in der Rektifikationskolonne 3 mit etwa azeotroper Zusammensetzung anfallende dampfförmige Gemisch vor die Pervaporationseinrichtung zurück- und damit im Kreislauf geführt wird. Alle anderen Teile der Anlage haben die gleiche Funktion wie zu Fig. 2 erläutert.

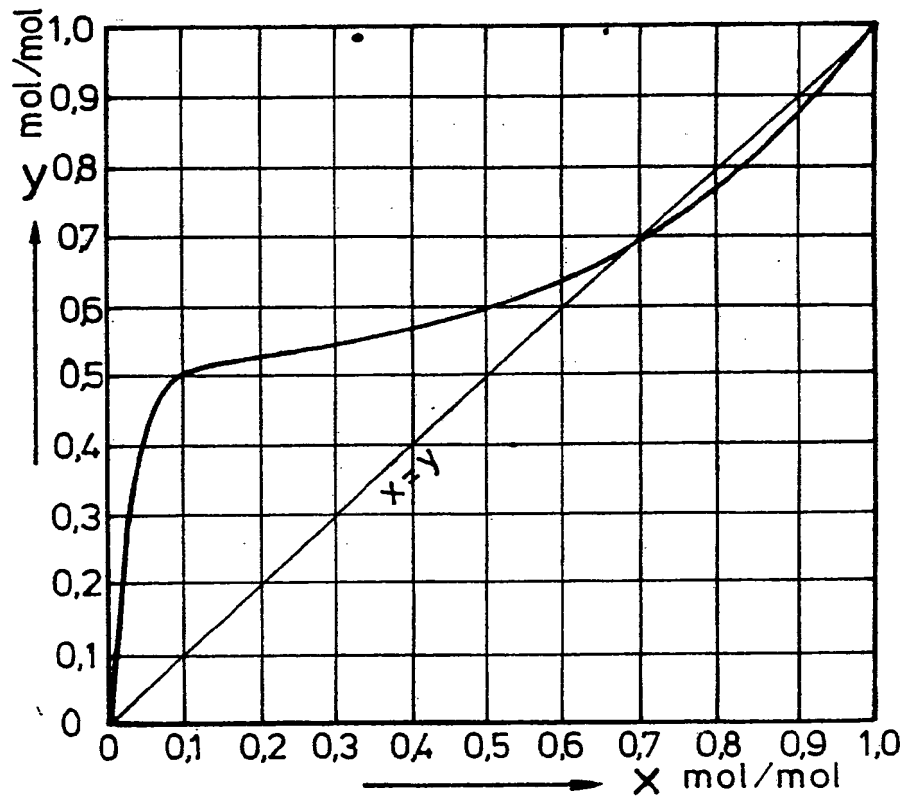
60

65

- Leerseite -

Nur:
Int. Cl. 4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 26 755
B 01 D 3/36
26. Juli 1985
29. Januar 1987



Gleichgewichtskurve
Isopropanol - Wasser

Fig.1

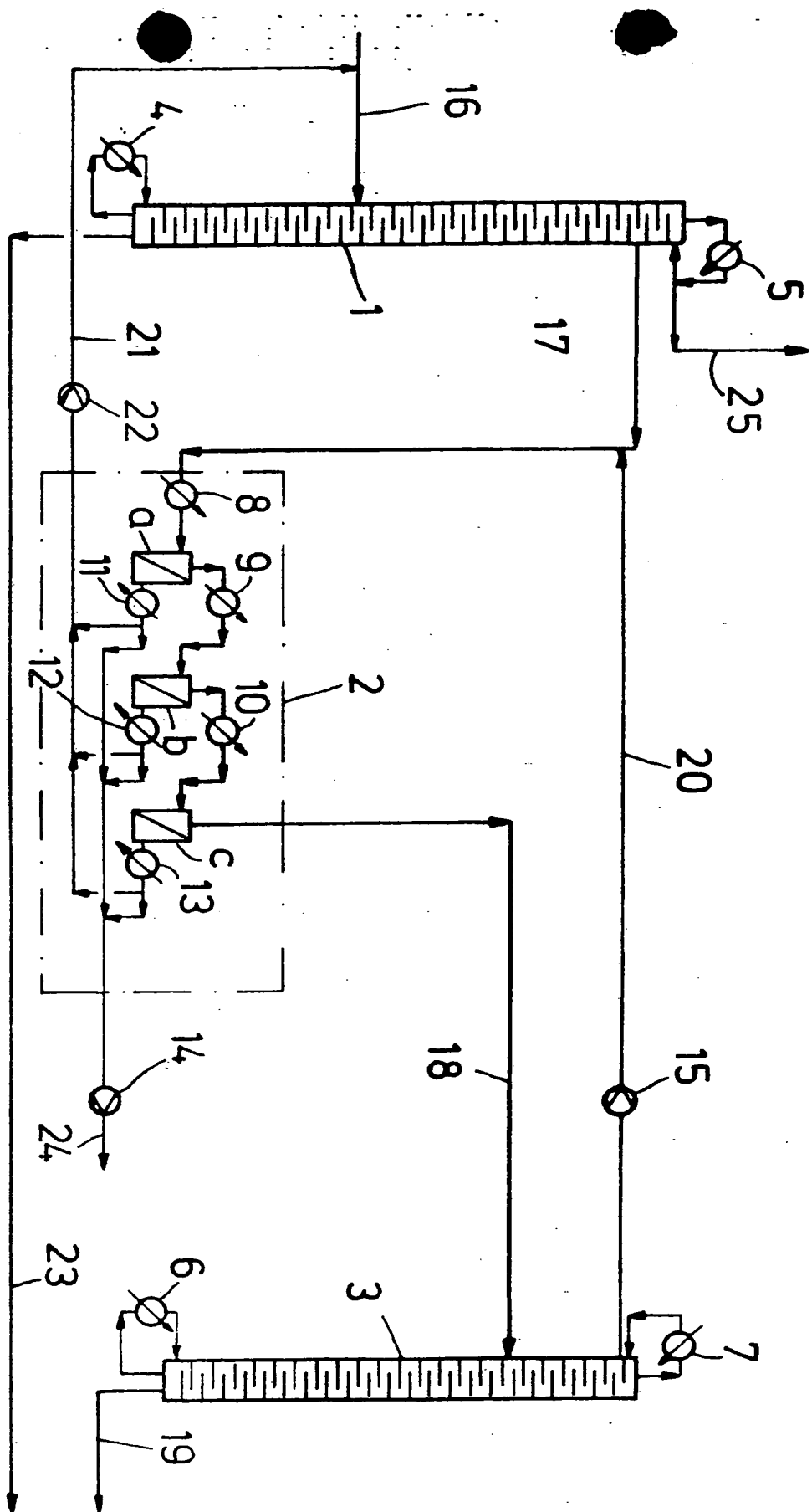


Fig. 2

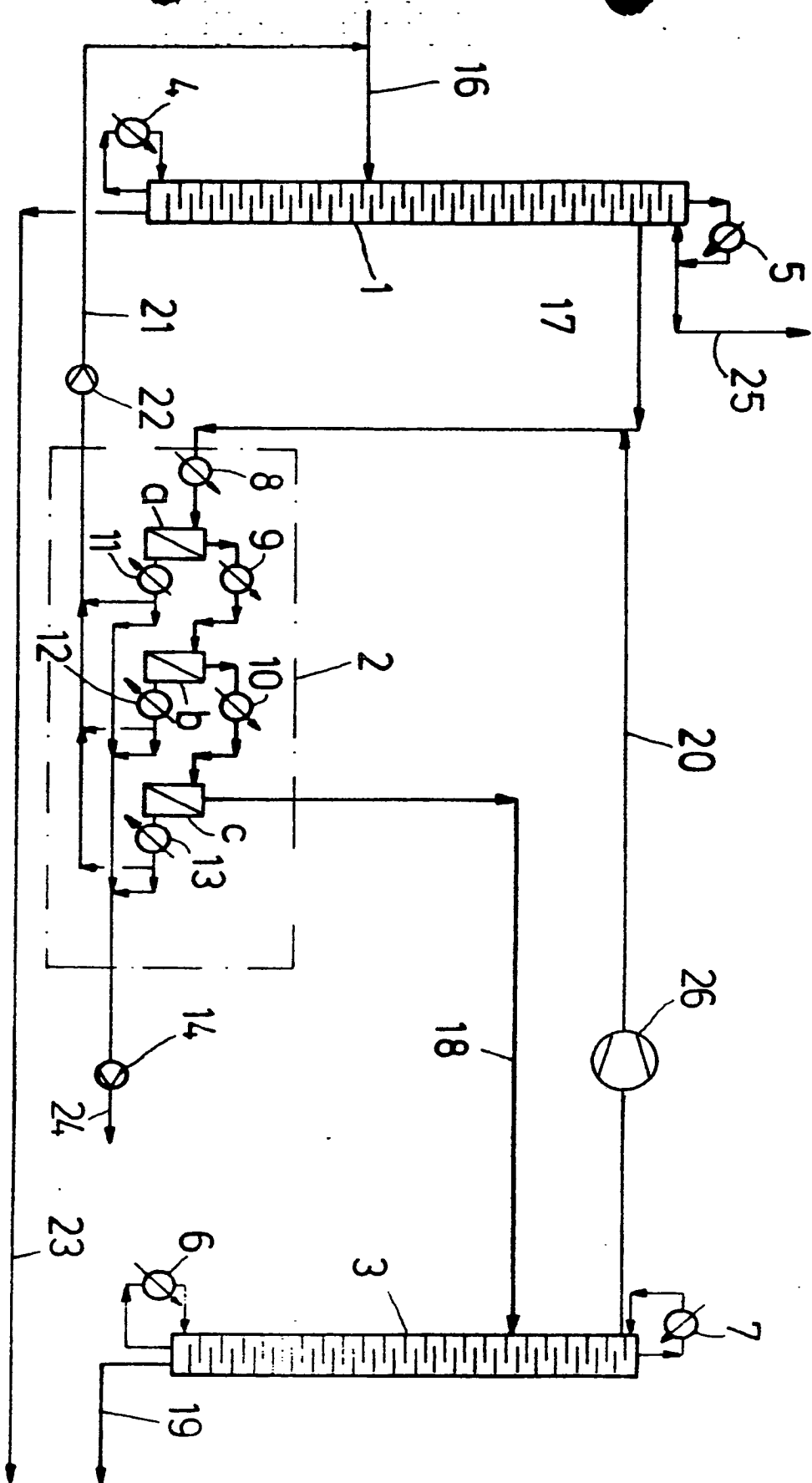


Fig. 3